



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102459394 B

(45) 授权公告日 2015. 01. 21

(21) 申请号 201080025795. 1

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2010. 05. 24

C08G 59/14 (2006. 01)

(30) 优先权数据

审查员 胡新亮

61/186, 547 2009. 06. 12 US

12/497, 040 2009. 07. 02 US

61/313, 199 2010. 03. 12 US

12/762, 892 2010. 04. 19 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 12. 12

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2010/035905 2010. 05. 24

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/144236 EN 2010. 12. 16

(73) 专利权人 兆科学公司

地址 美国加利福尼亚

(72) 发明人 应宇蓉 约翰·J·麦克纳马拉

梁静 梁荣昌

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 王健

权利要求书2页 说明书17页 附图4页

(54) 发明名称

环氧组合物用的潜硬化剂

(57) 摘要

本发明涉及环氧树脂用固化剂,其由胺、环氧树脂和弹性体环氧加合物的反应产物构成。本发明还公开了一种方法,包括在有机介质中在升高的温度下搅拌胺、环氧树脂和作为分散剂的弹性体环氧加合物的溶液。

1. 环氧树脂用的固化剂,其由下列材料的反应产物构成:

- (a) 胺,和
- (b) 环氧化合物,和
- (c) 羧基封端的丁二烯-丙烯腈-环氧加合物,

其中该固化剂作为分散体的核相形成,且粒子包封在聚合物壳中,其中通过使粒子与多官能异氰酸酯反应,以逐步方式形成两个或更多个聚合物壳,和其中在使胺与羧基封端的丁二烯-丙烯腈环氧加合物反应后,添加环氧化合物以形成未包封的潜硬化剂粒子。

2. 权利要求 1 的固化剂,其中羧基封端的丁二烯-丙烯腈的腈含量为 12-35 重量%。

3. 权利要求 1 的固化剂,其中通过使粒子与多官能异氰酸酯和多官能环氧化合物反应,以逐步方式形成另外两个或更多个聚合物壳。

4. 权利要求 1 的固化剂,其中通过使粒子与多官能异氰酸酯和多官能环氧相容化合物反应,以逐步方式形成另外两个或更多个聚合物壳,其中环氧相容材料是含有与环氧树脂相容的官能团的任何环氧官能材料。

5. 权利要求 1 的固化剂,其中通过使粒子与多官能异氰酸酯、多官能环氧化合物和环氧相容化合物反应,以逐步方式形成另外两个或更多个聚合物壳,其中环氧相容材料是含有与环氧树脂相容的官能团的任何环氧官能材料。

6. 包含环氧树脂和固化剂的组合物,其中该固化剂是下列材料的反应产物:

- (a) 胺,和
- (b) 环氧化合物,和
- (c) 羧基封端的丁二烯-丙烯腈-环氧加合物,

其中该固化剂作为分散体的核相形成,且粒子包封在聚合物壳中,其中通过使粒子与多官能异氰酸酯反应,以逐步方式形成两个或更多个聚合物壳,和其中在使胺与羧基封端的丁二烯-丙烯腈环氧加合物反应后,添加环氧化合物以形成未包封的潜硬化剂粒子。

7. 权利要求 6 的组合物,其中羧基封端的丁二烯-丙烯腈的腈含量为 12-35 重量%。

8. 通过环氧粘合剂固定到基板上的电子部件,其中该环氧粘合剂包含由下列材料的反应产物构成的固化剂:

- (a) 胺,和
- (b) 环氧化合物,和
- (c) 羧基封端的丁二烯-丙烯腈-环氧加合物,

其中该固化剂作为分散体的核相形成,且粒子包封在聚合物壳中,其中通过使粒子与多官能异氰酸酯反应,以逐步方式形成两个或更多个聚合物壳,和其中在使胺与羧基封端的丁二烯-丙烯腈环氧加合物反应后,添加环氧化合物以形成未包封的潜硬化剂粒子。

9. 权利要求 8 的电子部件,其中该电子部件构成电路板的一部分。

10. 权利要求 8 的电子部件,其中该电子部件是用环氧粘合剂安装到基板上的集成电路芯片。

11. 权利要求 8 的电子部件,其中该电子部件是用环氧粘合剂固定到基板上的半导体器件。

12. 权利要求 8 的电子部件,其中该电子部件形成电子显示器。

13. 包含以预定图案分散在粘合剂膜中的金粒子的固定阵列各向异性导电膜,该粘合

剂膜包含含有固化剂的环氧粘合剂组合物,其中该固化剂是胺、环氧化合物和羧基封端的丁二烯-丙烯腈-环氧加合物的反应产物,

其中该固化剂作为分散体的核相形成,且粒子包封在聚合物壳中,其中通过使粒子与多官能异氰酸酯反应,以逐步方式形成两个或更多个聚合物壳,和其中在使胺与羧基封端的丁二烯-丙烯腈环氧加合物反应后,添加环氧化合物以形成未包封的潜硬化剂粒子。

14. 权利要求 13 的各向异性导电膜,其中配制该组合物以使其可用作包含被保护酚类化合物的高 T_g 一元模制化合物,其中该被保护酚类化合物包含芳基缩水甘油基碳酸酯部分。

15. 权利要求 14 的各向异性导电膜,其中配制该组合物以使其可用作片材模制化合物、或块状模制化合物。

16. 权利要求 13 的各向异性导电膜,其中配制该组合物以使其可用作包含被保护酚类化合物的捏塑化合物,其中该被保护酚类化合物包含芳基缩水甘油基碳酸酯部分。

环氧组合物用的潜硬化剂

[0001] 对相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求 2009 年 6 月 12 日提交的美国临时申请 No. 61/186, 547 ;2009 年 7 月 2 日提交的美国申请 No. 12/497, 040 ;2010 年 3 月 12 日提交的美国临时申请 No. 61/313, 199 ; 和 2010 年 4 月 19 日提交的美国申请 No. 12/762, 892 的优先权。

发明领域

[0003] 本发明涉及环氧树脂用的潜硬化剂,更特别涉及由在壳材料中包封或涂布的核材料构成的潜硬化剂。

[0004] 发明背景

[0005] 环氧粘合剂为人所知已超过 50 年并且是商品化的最早的高温粘合剂之一。一经固化,该材料在大温度范围内保持其粘合性质,具有高剪切强度,并耐气候、油、溶剂和湿。该粘合剂可作为一元粘合剂或二元粘合剂购得并且可以以几种形式,如糊、溶剂溶液和支撑膜形式获得。在这三种形式中,一元粘合剂膜通常提供良好的粘合强度及更好的厚度均匀性并可实际用于电子设备,最尤其是平板显示器的各向异性导电膜的开发。

[0006] 为了构造一元粘合剂膜,通常一齐合并潜硬化剂、多官能环氧树脂、苯氧基树脂、添加剂和非必要的填料。该组合物随后在剥离层上以薄膜形式流延。在粘合过程中,将该粘合剂转移到一个特定表面上并移除剥离层。使另一表面与该薄膜接触,并通过施加热和/或压力来使粘合剂硬化或固化成强热固性粘合剂。在这种实例中,该粘合剂的能使该材料固化成热固性粘合剂的两种组分是硬化剂和多官能环氧树脂。后者建立交联网络,但正是前者使这能够发生。在固化过程中,潜硬化剂通过首先形成与环氧树脂的环氧乙烷的开环加合物来引发多官能环氧树脂的聚合。一经产生,该加成产物造成经该粘合剂蔓延的一连串开环物类,最终产生交联热固性材料。

[0007] 该硬化剂的活性成分通常由胺化合物如咪唑和环氧树脂的反应产物构成。此类加合物已知引发和加速环氧树脂的固化 (Heise, M. S. ;Martin, G. C. *Macromolecules*, 1989, 2299-104 ;Heise, M. S. ;Martin, G. C. *J. Poly. Sci. :Part C :Polym. Lett.* 1988, 26, 153-157 ; Barton, J. M ;Shepherd, P. M. ;*Die Makromolekular Chemie* 1975176, 919-930)。但是,这些的一个缺点在于它们与固化剂一样有效,它们无法直接用于一元粘合剂,因为一旦添加,它们在相对较短时期内开始启动固化。因此在试图制造粘合剂及其薄膜时,可以看见该组合物粘度的缓慢升高,因为该硬化剂继续加速环氧部分的开环聚合。这种现象最常被称作降低的可加工时间,换言之,由于过早硬化,可用于装配该粘合剂和制造薄膜的时间显著降低。因此,为阻止其发生,通常不使用胺-环氧加合物本身作为硬化剂,而常做的是用将该胺-环氧加合物与粘合剂环境隔绝的保护性壳材料包封或涂布该胺-环氧加合物。一旦并入粘合剂中,通过施加热和/或压力将该胺-环氧加合物从其保护壳上剥离。此处所述的此类潜硬化剂常被称作核-壳潜硬化剂,其中核在这种情况下是胺-环氧加合物且壳是保护壳。

[0008] 在核-壳潜硬化剂的情况下常遇到一种显著折衷,即由于包括保护壳,固化速度

通常减慢且固化温度通常提高,必须弄破该保护壳或使其可透以使核材料释放到粘合剂环境或基质中。不受制于任何特定理论,公知的是,由于使用如提高壳的厚度、交联密度或壳的 T_g 或提高粘合剂基质的壳与核材料之间的不相容程度之类的手段提高壳材料的阻隔性质,需要更多能量来将该胺-环氧加合物释放到粘合剂环境中。因此获得在配制到一元粘合剂中时具有所需的提高的贮存寿命稳定性的硬化剂,但以较低的固化温度和固化速度的降低为代价。因此,始终要平衡的是,制备具有刚好足以在正常储存条件下保护核材料但不会过度保护以致减慢该粘合剂的固化速度的保护壳的核-壳潜硬化剂。也在合意地低的温度下引发核材料的释放并在窄温度范围内完成。

[0009] 最常用的核-壳潜硬化剂之一是如 US 4,833,226、US 5,219,956、US 2006/0128835、US 2007/0010636、US 2007/0055039、US2007/0244268、EP 1,557,438、EP 1,731,545、EP 1,852,452 和 EP1,980,580 中所述的由核-壳材料构成的那些。此处所述的硬化剂通过首先合成核材料块,随后将其粉碎成形状不规则的微尺寸粒子来获得。该核材料是胺化合物和环氧树脂的反应产物且所述核材料充当环氧组合物,如粘合剂和涂料中存在的环氧组合物用的硬化剂。为了改进核材料的储存稳定性和防止过早固化,其用该环氧组合物的组分不可透的材料,如溶剂、稀释剂、低分子量环氧化物和添加剂的壳包封。为实现这一点,将粉碎固体添加到多官能异氰酸酯、活性氢化合物如水和环氧树脂的混合物中。所述包封程序的化学依赖于多异氰酸酯化合物的交联反应和/或水解以在粒子周围形成交联壳涂层。壳的典型交联结构包括,但不限于,脲、聚氨酯、氨基甲酸酯、缩二脲、脲基甲酸酯等。但是,交联反应无规发生,不分在连续相中和在界面处。一些核粒子很可能没有完全包封,同时在连续相中产生不想要的副产物,如交联聚脲粒子。此外,通过这种方法制成的核粒子具有不规则形状,形状和粒度极宽分布,在其上形成的壳的厚度和交联密度的均匀性极差。因此,包封的硬化剂粒子通常表现出释放性质的极宽分布,用这种类型的硬化剂胶囊配制的一元粘合剂常常表现出差贮存寿命稳定性和缓慢固化分布或高固化温度。

[0010] 另一组发明,即 EP 459,745、EP 552,976、US 5,357,008、US5,480,957、US 5,548,058、US 5,554,714、5,561,204、US 5,567,792,和 US 5,591,814 也描述了核壳潜硬化剂,它们不同于上述那些,是球形的。核材料以球形粒子形式获得并由胺与活性氢原子(例如咪唑)和环氧树脂在有机介质中和在分散剂存在下的反应合成。胺、环氧树脂和分散剂可溶于有机介质,而反应产物核材料不可溶,因此核粒子以具有相对较窄粒度分布的稳定分散体形式从溶液中沉淀出来。制造具有窄粒度分布的合意粒度的稳定分散体的最重要因素是该分散剂的性质,发明人展示了使用选自聚丙烯酸酯、聚丙烯酰胺、聚乙酸乙烯酯、聚环氧乙烷、聚苯乙烯和聚氯乙烯接枝类型的分散剂的实施例。一经分离,用异氰酸酯包封该球形核材料以制备球形核-壳潜硬化剂。

[0011] 该壳材料应不含缺陷,如空穴、空隙、薄区或由不足交联密度构成的区域。这些缺陷会使核在加工或最终制品储存过程中过早与保护壳分离。不管怎样,从包封潜硬化剂中的这种过早核释放表现为储存稳定性和贮存寿命的损失(在一元环氧粘合剂的情况下)。但是,可以通过在预存壳上施加追加和相继的壳材料层由此用追加的壳材料层填充和涂布缺陷来克服这种缺点。

[0012] 现有技术的另一限制在于,在试图使保护壳更不可透并由此改进其阻隔性质时,忽略壳与周围环氧组合物的相容性。现有技术教导了在异氰酸酯和任选水和附加环氧树脂

存在下的包封。随之获得由交联聚氨酯和任选聚脲构成的壳。在配制到环氧粘合剂中时，现在硬和高度交联的壳与周围环氧树脂具有差相容性。其一个实例是壳表面和环氧树脂之间的表面张力失配；这表现为反润湿现象，其中环氧树脂无法充分润湿和铺展在壳材料表面上。结果因此看见，在固化后，该粘合剂含有空隙和不均匀固化区，这两者都造成粘合强度降低。

[0013] 仍然需要具有改进的阻隔性质以防止过早固化的核-壳潜硬化剂。另外，需要具有改进的环氧树脂相容性的包封潜硬化剂。

[0014] 发明概述

[0015] 本发明涉及热固性材料如环氧树脂用的潜硬化剂或催化剂，更特别涉及由用壳材料包封或涂布的核材料构成的潜硬化剂或催化剂。作为环氧树脂固化剂的核材料进一步由胺（例如咪唑、哌嗪、伯脂族胺和仲脂族胺）和环氧树脂的反应产物构成。在一个实施方案中，在有机介质中和在分散剂存在下合成核材料，所述分散剂是羧基封端的聚（丁二烯-共-丙烯腈）(CTBN) 和环氧树脂的反应产物。在一个实施方案中，CTBN 和环氧树脂的反应产物能够提供具有窄粒度分布的球形核粒子的稳定分散体。在另一实施方案中，使用略微过量的环氧树脂获得接近 100% 转化。在另一实施方案中，通过与多官能异氰酸酯或硫异氰酸酯反应来包封该球形核粒子。任选与异氰酸酯同时添加环氧树脂以提高包封壳的厚度。在再一实施方案中，一经形成，核材料被使用多官能异氰酸酯或异氰酸酯和多官能环氧树脂的混合物或异氰酸酯和环氧相容材料，如 CTBN 或聚丙烯酸酯改性环氧树脂的混合物或异氰酸酯、多官能环氧和环氧相容材料的混合物以逐步方式施加的两种或更多种壳材料完全包封。使用该粒子制成的可固化组合物具有优异的储存稳定性和改进的固化性质。

[0016] 本公开的一个方面涉及潜硬化剂或催化剂的阻隔性质和耐溶剂性的改进。

[0017] 本公开的另一方面涉及潜硬化剂或催化剂的阻隔性质和耐溶剂性的改进。

[0018] 本公开的另一方面涉及潜硬化剂或催化剂与环氧树脂或组合物的相容性的改进。

[0019] 本公开的另一方面涉及球形并完全包封的潜硬化剂或催化剂。

[0020] 本公开的另一方面涉及在所需温度、压力或两者的组合下释放核材料的潜硬化剂或催化剂。

[0021] 本公开的另一方面涉及核-壳潜硬化剂或催化剂，其中该硬化剂或催化剂由球形粒子的稳定分散体构成。

[0022] 本公开的另一方面涉及使用分散剂制造球形核粒子的方法，其中所述分散剂是羧基封端的丁二烯-丙烯腈橡胶 (CTBN) 和环氧树脂的反应产物（加合物）。

[0023] 本公开的另一方面涉及由胺化合物、环氧树脂和分散剂构成的固化剂，其中所述分散剂是 CTBN 和环氧树脂的加合物。

[0024] 本公开的另一方面涉及制造该固化剂的方法。

[0025] 本公开的另一方面涉及由该固化剂构成的母料。

[0026] 本公开的另一方面涉及包含由本文公开的固化剂构成的组合物的电子器件或平板显示器。例如，用于将驱动集成电路 (IC) 连接至电子器件或平板显示器的常见方法是通过使用玻璃覆晶基板 (COG) 或覆晶薄膜 (COF)。在 COG 和 COF 的构造中，通常使用各向异性导电膜粘合剂 (ACF) 和非导电膜粘合剂 (NCF) 将 COG 或 COF 连接到驱动 IC 上，固化剂能使该粘合剂固化并在部件之间产生永久粘结。因此，在一个实施方案中，使用含有本文所述的

固化剂的环氧粘合剂连接集成电路芯片或其它电子部件。

[0027] 本公开的另一方面涉及含有该固化剂的组合物,其中该组合物是粘合剂、导电粘合剂、复合材料、模制化合物、各向异性导电膜 (ACF) 粘合剂、非无规阵列 ACF、非导电粘合剂膜 (NCF)、涂料、包封剂、底部填充材料、铅或无铅焊料。

[0028] 本公开的另一方面涉及包含由本文中公开的固化剂构成的环氧粘合剂组合物的电路板。传统上,通过焊接法将电子部件,如电阻器、电容器和 IC 组装到电路板上。这种方法要求高温并产生废料。但是,含有所公开的固化剂的 ACF、NCF 或导电粘合剂提供在不使用高温、废料和有毒重金属的情况下在电路板上安装电子部件的替代方法。在本申请中,ACF 和 NCF 提供电接触并将部件固定到板上。

[0029] 本公开的另一方面涉及使用含有本文中公开的固化剂的环氧粘合剂组合物组装的电子器件或显示器。

[0030] 本公开的另一方面涉及包含含有本文中公开的固化剂的粘合剂组合物的倒装芯片。传统上,倒装芯片是在两个步骤中安装到基板上的芯片。首先,通过焊接或共晶键合将芯片键合到基板上。随后在间隙中填充通常为液体形式的底部填充材料并在芯片与基板之间固化。用含有所公开的固化剂的 ACF 或 NCF 替代该焊接或共晶键合法是实现所述第一步骤的替代方法。该粘合剂法不仅提供使用电路板时遇到的优点,ACF 和 NCF 还充当底部填充材料以填充芯片和基板之间的间隙,由此在单步骤中实现该方法,而之前使用两个步骤。

[0031] 本公开的另一方面涉及电子器件或显示器,其中该组合物固化、部分固化或未固化并包含该固化剂。

[0032] 本公开的另一方面涉及由平板显示器、电子器件、电路板和倒装芯片构成的半导体器件,如高清晰度 LCD、电子纸 (ePaper)、微型投影机 and 手机,其中如上所述使用含有本文中公开的固化剂的环氧粘合剂。

[0033] 本公开的另一方面是固定阵列 ACF,其中该固定阵列 ACF 是其中金粒子以预定图案分散在粘合剂膜中的 ACF,如 Trillion 的专利申请 2006/0280912A1 中描述的那种,其中使用含有本文中公开的固化剂的环氧粘合剂构造该阵列。

[0034] 本公开的另一方面是包含如经此引用并入本文的 2008 年 1 月 10 日提交的美国申请序号 No. 12/008,375 中所述的被保护酚类化合物和本文中公开的固化剂的高 T_g 一元模制化合物,其中该被保护酚类化合物包含芳基缩水甘油基碳酸酯部分。

[0035] 本公开的再一方面是一元复合材料,包括预浸料坯复合材料和模制化合物,如片材模制化合物 (SMC)、块状模制化合物 (BMC) 和捏塑化合物 (DMC),其中固化剂是本文中公开的固化剂。

[0036] 本公开的再一方面 is 粘合剂和涂料用途,包括焊接掩模和浸渍涂料,其中固化剂是本文中公开的固化剂。

[0037] 本公开的另一方面在如 Colclaser, Roy A. ; " Microelectronics Processing and Device Design " ;John Wiley&Sons,Publishers :New York,1980 ;第 8 章,第 163-181 页中所述的用于半导体用途的组装和封装中使用含有本文中公开的固化剂的环氧树脂。

[0038] 本公开的另一方面涉及电路板,其中该组合物固化、部分固化或未固化并包含本文中公开的固化剂。

[0039] 本公开的另一方面涉及倒装芯片,其中本文所述的环氧粘合剂组合物固化、部分

固化或未固化并包含该固化剂。

[0040] 本公开的另一方面涉及包含含有该固化剂的组合物的半导体器件。本公开的另一方面涉及半导体器件,其中该组合物固化、部分固化或未固化并包含该固化剂。

[0041] 本公开的另一方面涉及组合物,其中该组合物是在存储条件下具有显著长的贮存寿命的一元粘合剂组合物,该组合物在固化温度或模制温度下是反应性的,且该组合物含有本文中公开的固化剂。

[0042] 本公开的另一方面涉及含有该固化剂的组合物,其中在固化后,该组合物表现出界面粘合、低固化收缩和低热膨胀系数(CTE)。

[0043] 本公开的另一方面涉及含有该固化剂的组合物,其中该组合物是复合材料或模制化合物的基质。

[0044] 附图简述

[0045] 图 1 是显示用两种保护壳材料包封的核材料的图。为了改进潜硬化剂相容性,选择保护壳 2 的组合物以包含环氧相容材料,同时仅基于其阻隔性质选择壳 1 的组合物。

[0046] 图 2 是由 2-甲基咪唑、双酚 A 的二缩水甘油醚(DGEBA)和从 CVC 热固性材料 HyPox™ RK84 中分离出的 CTBN-环氧加合物构成的球形核粒子的电子显微照片。

[0047] 图 3 是由 2-甲基咪唑、双酚 A 的二缩水甘油醚(DGEBA)和从 CVC 热固性材料 HyPox™ RK84 中分离出的 CTBN-环氧加合物构成的球形核粒子的电子显微照片,其中用 4,4'-亚甲基双(苯基异氰酸酯)(MDI)包封核粒子。

[0048] 图 4 是由 2-甲基咪唑、双酚 A 的二缩水甘油醚(DGEBA)和从 CVC 热固性材料 HyPox™ RK84 中分离出的 CTBN-环氧加合物构成的单球形核粒子的电子显微照片。

[0049] 图 5 是 CTBN-环氧加合物(c)的化学结构,其中在合成中与 CTBN(a)一起使用羟基官能环氧树脂(b),如 CVC Thermoset Specialties HyPox RK84。在(c)用作分散剂之前除去残留的未反应环氧树脂(b)。

[0050] 图 6 是 CTBN-环氧加合物(e)的化学结构,其中在合成中与 CTBN(a)一起使用双酚 A 的二缩水甘油醚(d),如 CVC Thermoset Specialties HyPox RA 1340。

[0051] 发明详述

[0052] 根据一个实施方案,该固化剂是下列材料的加合物:(i)胺、(ii)环氧化合物和(iii)弹性体和环氧树脂的加合物。该弹性体/环氧树脂加合物充当允许在反应介质中形成球形未包封粒子的分散体的反应性分散剂。

[0053] 本发明的另一方面是固化剂的细球形核粒子的制备方法,其包括在连续相存在下在升高的温度下在搅拌下使胺化合物与环氧/弹性体加合物,接着环氧化合物反应,并回收由该反应混合物溶液形成的细球形粒子。任选地,可以过滤回收的粒子以除去聚集粒子并通过如重力分级、过滤、沉降、场流分级和场流分类之类的方法分级以除去小伴随粒子。该连续相是有机溶剂或溶剂混合物,其包括能够溶解胺化合物、环氧化合物和环氧/弹性体加合物但不能溶解由这三种反应物形成的加合物的溶剂,或溶剂和非溶剂的混合物,其中该溶剂能够溶解胺化合物、环氧化合物和环氧/弹性体加合物但不能溶解由这三种反应物或混合物形成的加合物粒子且该非溶剂是胺化合物、环氧化合物、环氧/弹性体加合物和由这三种反应物形成的加合物粒子的非溶剂。连续相的选择影响分散稳定性及粒度和粒度分布。

[0054] 本发明的又一实施方案是包含环氧组合物和固化剂的球形粒子作为其主要组分的可热固化组合物。在这种情况下,本发明的固化剂的球形粒子在该环氧组合物中不可溶或溶胀。在一个实施方案中,该粒子具有至少大约 50°C 的熔融流动温度和 0.1 微米至 30 微米的粒径。该粒子以每 100 重量份环氧树脂大约 1 至 60 重量份的量包含在该粘合剂中。

[0055] 在一个实施方案中,本发明还包括环氧树脂用的固化剂母料,其中该母料包含液体环氧树脂,其中均匀分散着固化剂的细球形粒子。在一个具体实施方案中,基于 100 重量份所述粒子,该粒子已与 1 至 100 重量份多官能异氰酸酯化合物和任选与 1-100 重量份环氧化合物反应。基于 100 重量份所述粒子,随后使该粒子在连续步骤中与 1 至 100 重量份多官能异氰酸酯化合物和任选与 1-100 重量份多官能环氧化合物和任选与 1-100 重量份环氧相容材料再反应一次或多次。

[0056] 本发明进一步包括环氧树脂用的固化剂母料的制备方法,其包括在所述球形粒子的熔体流动温度以下的温度下将固化剂的球形粒子分散在环氧树脂中的步骤。

[0057] 固化剂环氧树脂 + 胺化合物

[0058] 在本发明中,基于其促进通过阴离子聚合进行的固化反应的化学结构、其熔点及其与在熔融或增塑粘弹性状态下固化的环氧树脂的相容性、其快速可固化性及其反应性选择可用于制备固化剂的胺化合物和环氧化合物。熔融流动温度在本文中是指通过常规方法测得的物质开始以熔融流体形式流动时的温度。在经此引用并入本文的 EP 459,745、EP552,976、US 5,357,008、US 5,480,957、US 5,548,058、US 5,554,714、5,561,204、US 5,567,792 和 US 5,591,814 中公开了在本发明的某些实施方案中可用的胺和环氧化合物的实例。

[0059] 胺化合物

[0060] 尽管可以使用任何胺化合物,但胺的选择基于环氧化合物的性质。选择与环氧化合物反应但能在没有完全聚合的情况下实现反应的胺。尽管在与单官能环氧化合物反应时可以使用基本上任何胺化合物,但在与多官能环氧化合物反应时,使用只有一个活性氢的胺化合物,即参与环氧基反应的仲氨基。也允许使用具有叔氨基,即没有活性氢的化合物。下列化合物是可以与双官能双酚 A 二缩水甘油醚合并的胺化合物的示例性实例:以 2-甲基咪唑和 2,4-二甲基咪唑为代表的咪唑、以 N-甲基哌嗪和 N-羟乙基-哌嗪为代表的哌嗪、以新烟碱为代表的烟碱类、以 3,5-二甲基-吡唑为代表的吡唑、以四-甲基-quanidine 或嘌呤为代表的嘌呤类、以吡唑为代表的吡唑类和以 1,2,3-三唑为代表的三唑,等等。

[0061] 环氧化合物

[0062] 环氧化合物的实例是单官能环氧化合物,如正丁基缩水甘油醚、氧化苯乙烯和苯基缩水甘油醚;双官能环氧化合物,如双酚 A 二缩水甘油醚、双酚 F 二缩水甘油醚、双酚 S 二缩水甘油醚和邻苯二甲酸二缩水甘油酯;三官能化合物,如异氰脲酸三缩水甘油酯、三缩水甘油基对氨基酚;四官能化合物,如四缩水甘油基间二甲苯二胺和四缩水甘油基二氨基二苯甲烷;和具有更多官能基团的化合物,如甲酚线型酚醛清漆聚缩水甘油醚、苯酚线型酚醛清漆聚缩水甘油醚等。环氧树脂的选择也取决于要合并的胺化合物的类型。也基于所形成的加合物的软化点和在熔融态下与要固化的环氧树脂的相容性来选择环氧化合物。由于大多数要固化的环氧树脂包含双酚 A 二缩水甘油醚,这种化合物最常用作制备加合物的原材料。在一个实施方案中,通常使用具有最多大约 1,000,优选最多大约 500 的环氧当量的环

氧化合物。

[0063] 溶剂

[0064] 选择可溶解作为原材料的胺化合物和环氧化合物但可以使加合物以粒子形式沉淀而不溶解的溶剂体系也是重要的。在本发明的某些实施方案中可用的溶剂的实例是甲基异丁基酮、甲基异丙基酮、甲乙酮、丙酮、乙酸正丁酯、乙酸异丁酯、乙酸乙酯、乙酸甲酯、四氢呋喃、1,4- 二氧杂环己烷、溶纤剂、乙二醇单乙醚、二乙二醇二甲醚、苯甲醚、甲苯、对二甲苯、苯、二氯甲烷、氯仿、三氯乙烯、氯苯和吡啶。这些溶剂可以单独使用或可以一起使用两种或更多种溶剂。

[0065] 非溶剂

[0066] 另外,可能需要添加非溶剂以助于迫使胺化合物与分散稳定剂和环氧树脂的环氧官能反应。非溶剂在这种情况下是不溶解胺化合物、分散稳定剂或环氧树脂的任何溶剂。可用作非溶剂的化合物的一种可能的类型是直链或支链脂族化合物,如庚烷、己烷、辛烷、异辛烷、石油醚等。与溶剂结合的非溶剂的一个实例是庚烷和 MIBK 的混合物。除上述溶剂和非溶剂外,可任选使用稀释剂或弱溶剂以扩宽配方或工艺范围。

[0067] 分散稳定剂或分散剂

[0068] 该分散稳定剂或分散剂能形成加合物粒子在反应介质中的稳定分散体。没有这种分散稳定剂时,所形成的加合物的粒子在反应过程中可能聚集并以粘性物料形式沉淀出来,因此不能获得所需细球形粒子。最佳分散剂对制备具有窄粒度分布的稳定分散体而言是重要的。反应性分散剂通常比非反应性分散剂更有效,因为其一旦与粒子相反应,分散剂较不可能从粒子表面上解吸或迁移。根据本发明使用弹性体 / 环氧加合物作为反应性分散剂。反应性分散剂的合适分子量范围是大约 1,000 至 300,000, 优选大约 2,000 至 100,000, 最优选大约 3,000 至 10,000。

[0069] 作为反应性分散剂的环氧 / 弹性体加合物

[0070] 环氧 / 弹性体加合物本身通常包括大约 1 : 5 至 5 : 1 份环氧树脂或其它聚合物:弹性体,更优选大约 1 : 3 至 3 : 1 份环氧树脂:弹性体。该加合物更通常包括至少大约 5%,更通常至少大约 12%,再更通常至少大约 18%弹性体,也通常包括不多于大约 50%,再更通常不多于大约 40%,更通常不多于大约 35%弹性体,尽管更高或更低的百分比是可能的。适于该加合物的弹性体可以在主链或侧链处官能化。合适的官能团包括,但不限于,-COOH、-NH₂' -NH-、-OH、-SH、-CONH₂、-CONH-、-NHCONH-、-NCO、-NCS 和环氧乙烷或缩水甘油基等。该弹性体任选可硫化或可后交联。示例性的弹性体包括,但不限于,天然橡胶、苯乙烯-丁二烯橡胶、聚异戊二烯、聚异丁烯、聚丁二烯、异戊二烯-丁二烯共聚物、氯丁橡胶、腈橡胶、丁二烯-丙烯腈共聚物、丁基橡胶、多硫化物弹性体、丙烯酸弹性体、丙烯腈弹性体、硅橡胶、聚硅氧烷、聚酯橡胶、二异氰酸酯-连接的缩合弹性体、EPDM(乙烯-丙烯二烯橡胶)、氯磺酸化聚乙烯、氟化烃、热塑性弹性体,如苯乙烯和丁二烯或异戊二烯的(AB)和(ABA)型嵌段共聚物和聚氨酯或聚酯的(AB)_n型多链段嵌段共聚物,等等。在使用羧基封端的丁二烯-丙烯腈(CTBN)作为官能化弹性体的情况下,优选的腈含量为 12-35 重量%,更优选 20-33 重量%。

[0071] 优选的环氧化物官能化环氧 / 弹性体加合物的实例是:以商品名 HyPox™ RK84(图 5)(用 CTBN 弹性体改性的双酚 A 环氧树脂)和商品名 HyPox™ RA1340(图 6)(用 CTBN 弹性

体改性的环氧苯酚线型酚醛清漆树脂)与环氧树脂混合出售,两者均可购自CVC Thermoset Specialties, Moorestown, NJ。除双酚A环氧树脂外,其它环氧树脂也可用于制备环氧/弹性体加合物,如正丁基缩水甘油醚、氧化苯乙烯和苯基缩水甘油醚;双官能环氧化合物,如双酚A二缩水甘油醚、双酚F二缩水甘油醚、双酚S二缩水甘油醚和邻苯二甲酸二缩水甘油酯;三官能化合物,如异氰脲酸三缩水甘油酯、三缩水甘油基对氨基酚;四官能化合物,如四缩水甘油基间二甲苯二胺和四缩水甘油基二氨基二苯甲烷;和具有更多官能团的化合物,如甲酚线型酚醛清漆聚缩水甘油醚、苯酚线型酚醛清漆聚缩水甘油醚等。在美国专利6,846,559和授予Czaplicki, Michael的美国专利公开2004/0204551中公开了适用于本发明的额外或替代环氧/弹性体和其它加合物的实例,这两者经此引用并入本文。

[0072] 胺化合物 + 反应性分散剂

[0073] 为了制备固化剂,在一个非限制性方法中,首先使所选胺化合物和环氧化物官能化的反应性分散剂反应以确保分散剂充分并入。将反应性分散剂溶解在所选溶剂体系中并利用加热和搅拌的组合使其反应大约2分钟至大约3小时,优选大约4分钟至大约2小时,最优选大约5分钟至大约1小时。因此,本发明中可用的反应温度通常为40°C至90°C,优选50°C至80°C,原材料,即胺化合物和环氧化物官能化的反应性分散剂的浓度通常为大约2至40重量%,优选大约5至30重量%。反应性分散剂的量为反应性分散剂和胺化合物的总重量的大约1至70% (w/w),优选为反应性分散剂和胺化合物的总重量的大约5至50% (w/w),最优选为反应性分散剂和胺化合物的总重量的大约9至35% (w/w)。在环氧化物官能化的反应性分散剂如图5和6中那样含有未键合到弹性体上的残留环氧化合物的特殊情况下,采取由从所述反应性分散剂中除去未反应的环氧化合物构成的附加提纯步骤。这种提纯步骤对避免在添加环氧化合物后形成固体材料的聚集体和团块而言尤其重要(见下文)。

[0074] 环氧相容材料

[0075] 环氧相容材料是含有与环氧树脂相容的官能团的任何环氧官能材料。一个实例是可以以商品名HyPox™ RK84(图5)和商品名HyPox RA1340(图6)购自CVC Thermoset Specialties, Moorestown, NJ的作为与环氧树脂的混合物出售的环氧化物官能化的环氧/弹性体加合物。所述HyPox弹性体含有环氧增容单体丙烯腈。其它实例包括,但不限于,环氧官能聚丙烯酸酯,其含有环氧相容共聚单体,如丙烯腈和甲基丙烯酸甲酯。

[0076] 胺化合物 + 环氧化物官能化的反应性分散剂 + 环氧化合物,未包封粒子的形成

[0077] 在使胺化合物与环氧化物官能化的分散剂反应后,随着环氧化合物的添加,开始形成未包封的潜硬化剂粒子。使用能够持续不断添加环氧树脂溶液的装置,如注射泵或蠕动泵等将环氧化合物的溶液经大约5分钟至6小时,优选大约10分钟至4小时,最优选大约15分钟至2小时缓慢添加到胺化合物-分散稳定剂溶液的搅拌加热溶液中。环氧化合物的量为胺化合物、反应性分散剂和环氧化合物的总重量的大约10至90% (w/w),优选为胺化合物、反应性分散剂和环氧化合物的总重量的大约30至85% (w/w),最优选为胺化合物、反应性分散剂和环氧化合物的总重量的大约50至80% (w/w)。在一个实例中,在加热的同时,在惰性气氛下搅拌反应性分散剂和胺的溶液,在预定时间后,经预定时间添加环氧化合物的溶液。随着环氧化合物开始反应,最初清澈的溶液变不透明。随着反应进行,反应体系的不透明度逐渐提高,最终出现特有的乳白色混浊分散体。

[0078] 当反应温度和原材料浓度太高时,甚至在合适量的反应性分散剂存在下也容易形成聚集体。因此,本发明中可用的反应温度通常为 40°C 至 90°C,优选 50°C 至 80°C,原材料,即胺化合物、反应性分散剂和环氧化合物的浓度通常为 2 至 40 重量%,优选 5 至 30 重量%。通常,加合物的粒度随原材料浓度提高而提高,但随反应性分散剂的浓度提高而降低。

[0079] 包封

[0080] 粒子随后用在一个或多个连续步骤中施加在粒子上的各层包封剂或保护壳包封。在本发明中可以使用用于包封球形固化剂的各种已知方法。在一个实施方案中,加合物粒子可以逐步与包封剂反应以形成两个或更多个保护壳,其中所述包封剂由多官能异氰酸酯化合物、或多官能异氰酸酯化合物和多官能环氧化合物的混合物、或多官能异氰酸酯和环氧相容化合物(例如丙烯腈)的混合物、或多官能异氰酸酯、环氧化合物和环氧相容化合物的混合物构成。合适的多官能异氰酸酯化合物包括甲苯二异氰酸酯、亚甲基二苯基二异氰酸酯、氢化亚甲基二苯基二异氰酸酯、1,5-萘二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、己二异氰酸酯、苯二亚甲基二异氰酸酯、氢化苯二亚甲基二异氰酸酯、四甲基二甲苯二异氰酸酯、1,3,6-六亚甲基三异氰酸酯、赖氨酸二异氰酸酯、三苯乙烷三异氰酸酯、通过添加此类化合物和其它含活性氢的化合物而形成的多官能异氰酸酯化合物和它们的任何混合物的单核和多核物类。

[0081] 多官能环氧树脂的代表性实例包括亚甲基双缩水甘油基苯胺、HELOXY™ Modifier 48(Hexion Specialty Chemicals 的产品)、Toagosei GP-301 接枝聚甲基丙烯酸甲酯-g-环氧改性的丙烯酸酯聚合物和含有丙烯腈(环氧相容共聚单体)的多官能环氧树脂,但其它多官能环氧树脂也应可行。

[0082] 用于包封该未包封粒子的包封剂的量影响固化剂母料的储存稳定性和可固化性。使用该加成产物的相同粒子,提高的包封剂的量改进储存稳定性,但降低可固化性。因此,对直径为大约 0.1 微米至 30 微米的加合物粒子而言,以大约 50 : 50 至 95 : 5(w/w) 核粒子 : 包封剂,优选大约 60 : 40 至 90 : 10(w/w) 核粒子 : 包封剂,最优选大约 70 : 30 至 90 : 10(w/w) 核粒子 : 包封剂的比率使用包封剂。另外,当该包封剂是异氰酸酯化合物和环氧化合物的混合物或异氰酸酯化合物和环氧相容化合物的混合物时,以大约 1 : 99 至 99 : 1(w/w) 异氰酸酯化合物 : 环氧化合物,优选大约 60 : 40 至 99 : 1(w/w) 异氰酸酯化合物 : 环氧化合物,最优选大约 80 : 20 和 99 : 1(w/w) 异氰酸酯化合物 : 环氧化合物的比率使用环氧化合物。另外,当该包封剂是异氰酸酯化合物、环氧化合物和环氧相容化合物的混合物时,以大约 1 : 99 至 99 : 1(w/w) 异氰酸酯化合物 : 环氧化合物,优选大约 60 : 40 至 99 : 1(w/w) 异氰酸酯化合物 : 环氧化合物 + 环氧相容化合物,最优选大约 80 : 20 至 99 : 1(w/w) 异氰酸酯化合物 : 环氧化合物的比率使用环氧化合物。因此,储存稳定性和可固化性之间的折衷随加合物粒子的尺寸而变,较小粒度要求更大量的成壳材料,如多官能异氰酸酯以实现相同的释放或阻隔性质。

[0083] 在一个实施方案中,当完成形成粒子的反应时,通过过滤从反应介质中分离未包封粒子,然后用新鲜溶剂洗涤。然后将粒子随后包封。

[0084] 母料

[0085] 通常,为了形成母料,将包封粒子以粒子和环氧树脂的总重量的大约 5 至 90% (w/w),优选以粒子和液体环氧化合物的总重量的大约 15 至 80% (w/w),最优选以粒子和液体

环氧化合物的总重量的大约 20 至 70% (w/w) 均匀分散在环氧树脂中。

[0086] 在一个实施方案中,环氧树脂可以是双酚 A、双酚 F、线型酚醛清漆环氧树脂等中的一种或多种环氧树脂。

[0087] 在一个实施方案中,为避免形成二次粒子,例如通过用三辊磨掺合,将包封粒子以初级粒子形式机械分散在环氧树脂中。

[0088] 在另一实施方案中,在包封过程完成后,停止加热和搅拌,并将环氧树脂添加到该分散体中。再充分搅拌该混合物以使环氧树脂均匀分布在该分散体中。随后使用真空蒸馏等除去溶剂,以使总固含量为大约 60 至 100% (w/w),优选大约 70 至 100% (w/w),最优选大约 80 至 100% (w/w)。随后使用本领域普通技术人员已知的技术,如三辊磨等将该粒子进一步分散在环氧树脂中。

[0089] 在再一实施方案中,在反应完成时,使用真空蒸馏除去溶剂至 100% (w/w) 固含量。随后将该固体粒子添加到环氧树脂中并使用本领域普通技术人员已知的技术,如三辊磨等将该粒子进一步分散在环氧树脂中。

[0090] 在又一实施方案中,在反应完成时,通过过滤粒子分散体来分离粒子。使用新鲜溶剂洗除附着到粒子表面上的未反应原材料。随后将环氧树脂添加到该固体粒子中并使用本领域普通技术人员已知的技术,如三辊磨等进一步分散该混合物。

[0091] 本文中公开的粘合剂组合物可能可用于各种用途,包括导电粘合剂、复合材料、模制化合物、各向异性导电膜 (ACF) 粘合剂、非无规阵列 ACF、非导电粘合剂膜 (NCF)、涂料、包封剂、底部填充材料、无铅焊料等。

[0092] 尽管已详细描述了本发明,但通过下列非限制性实施例例证本发明:

[0093] 实施例:

[0094] 形成未包封核粒子的实施例:

[0095] 实施例 1,由 2- 甲基咪唑、DGEBA 和 HyPox™ RK 84 合成未包封核粒子 (1)

[0096] 使用商业材料 HyPox RK84 [CVC Thermoset Specialties 的商业材料,双酚 A 环氧树脂及其与 CTBN 的加合物的混合物 (图 5)] 作为分散稳定剂。向配有 PTFE 含氟聚合物半月形置顶搅拌器、回流冷凝器、加料漏斗和氩气入口的三颈圆底烧瓶中装入 0.93 克 CTBN- 环氧加合物、1.64 克 (0.02 摩尔) 2- 甲基咪唑和 48 克 4- 甲基 -2- 戊酮 (MIBK)。将该反应器置于 80°C 浴中并用氩气吹扫。在 1 小时后,经 20 分钟逐滴添加 3.39 克 (0.019 当量) DER™ 332 (Dow Chemical 的产品) 和 3.4 克 MIBK 的溶液,此后使该反应在氩气氛下在 300rpm 下搅拌 6 小时。形成白色乳状分散体。将该分散体从反应器中排出,离心,用 MIBK 洗涤,并蒸发至干以提供 3.6 克 (60.4% 收率) 产物。稀释一小滴分散体,涂布在载玻片上并在真空中在室温下干燥。在干燥样品上溅射金薄层并使用 Hitachi S-2460N 扫描电子显微镜获取其扫描电子显微照片。

[0097] 实施例 2,由 2- 甲基咪唑、DGEBA. 和 HyPox™ RK84 合成未包封核粒子 (2)

[0098] 使用从 CVC Thermoset Specialties HyPox™ RK84 中分离出的 CTBN- 环氧加合物作为分散稳定剂。通过将材料溶解在甲乙酮中,接着用甲醇沉淀和再重复该过程两次,获得加合物。由 0.51 克该 CTBN- 环氧加合物、1.63 克 (0.02 摩尔) 2- 甲基咪唑、3.51 克 (0.02 当量) DER™ 332 和 51 克 MIBK 使用实施例 1 的程序合成未包封核粒子 2 以提供 4.4 克 (78% 收率) 粒子。

[0099] 实施例 3, 由 2- 甲基咪唑、DGEBA 和 HyPox™ RA 1340 合成未包封核粒子 (3)

[0100] 使用商业材料 HyPox RA1340 [CVC Thermoset Specialties 的商业材料, 双酚 A 的二缩水甘油醚及其与 CTBN 的加合物的混合物 (图 6)] 作为分散稳定剂。由 1.15 克上述 CTBN- 环氧加合物、1.64 克 (0.02 摩尔) 2- 甲基咪唑、2.87 克 (0.0164 当量) DER™ 332 和 51 克 MIBK 使用实施例 1 的程序合成微囊核 3 以提供 1.2 克 (21.2% 收率) 粒子。

[0101] 实施例 4, 由 2- 甲基咪唑、DGEBA 和 HyPox™ RA 1340 合成未包封核粒子 (4)

[0102] 使用从 CVC Thermoset Specialties HyPox™ RA 1340 中分离出的 CTBN- 环氧加合物作为分散稳定剂。通过首先将该材料溶解在甲乙酮中, 接着用甲醇沉淀和再重复该过程两次, 获得加合物。由 0.53 克 CTBN- 加合物、1.65 克 (0.02 摩尔) 2- 甲基咪唑、3.5 克 (0.02 当量) DER™ 332 和 51 克 MIBK 使用如实施例 1 中所述的程序合成未包封核粒子 4 以提供 2.6 克 (45.9% 收率) 粒子。

[0103] 实施例 5, 由 2- 乙基 -4- 甲基咪唑、DGEBA 和 HyPox™ RK 84 合成未包封核粒子 (5)

[0104] 由 0.57 克实施例 2 的 CTBN- 环氧加合物、2.20 克 (0.02 摩尔) 2- 乙基 -4- 甲基咪唑、3.5 克 (0.02 当量) DER™ 332 和 63 克 MIBK 使用实施例 1 的程序合成未包封核粒子 5 以提供 0.7 克 (11.2% 收率) 粒子。

[0105] 实施例 6, 由 2- 甲基咪唑、DGEBA 和 HyPox™ RA 1340 合成未包封核粒子 (6)

[0106] 由 0.26 克实施例 4 的 CTBN- 环氧加合物、1.64 克 (0.02 摩尔) 2- 甲基咪唑、3.5 克 (0.02 当量) DER™ 332 和 50 克 MIBK 使用实施例 1 的程序合成未包封核粒子 6 以提供 1.6 克 (26.9% 收率) 粒子。

[0107] 实施例 7, 由 2- 乙基 -4- 甲基咪唑、DGEBA 和 HyPox™ RK 84 合成未包封核粒子 (7)

[0108] 由 0.57 克实施例 2 的 CTBN- 环氧加合物、2.20 克 (0.02 摩尔) 2- 乙基 -4- 甲基咪唑、3.5 克 (0.02 当量) DER™ 332 和 56 克 MIBK 使用实施例 1 的程序合成未包封核粒子 7 并使该反应在氩气氛下在 300rpm 下搅拌 16.5 小时以提供 2.5 克 (40% 收率) 粒子。

[0109] 实施例 8, 由 2- 甲基咪唑、DGEBA 和 HyPox™ RK 84 合成未包封核粒子 (8)

[0110] 由 0.52 克实施例 2 的 CTBN- 环氧加合物、1.64 克 (0.02 摩尔) 2- 甲基咪唑、3.5 克 (0.02 当量) DER™ 332 和 51 克 MIBK 使用实施例 1 的程序合成微囊核 8。使该反应在氩气氛下在 300rpm 下搅拌 16 小时以提供 4.0 克 (71% 收率) 粒子。

[0111] 实施例 9, 由 2- 甲基咪唑、DGEBA 和 HyPox™ RK 84 合成未包封核粒子 (9)

[0112] 由 0.52 克实施例 2 的 CTBN- 环氧加合物、1.64 克 (0.02 摩尔) 2- 甲基咪唑、3.5 克 (0.02 当量) DER™ 332 和 52 克 MIBK 使用实施例 1 的程序合成未包封核粒子 9。使该反应在氩气氛下在 1000rpm 下搅拌 6 小时以提供 4.18 克 (74% 收率) 粒子。

[0113] 实施例 10, 由 2- 甲基咪唑、DGEBA 和 HyPox™ RK 84 合成未包封核粒子 (10)

[0114] 由 0.52 克实施例 2 的 CTBN- 环氧加合物、1.64 克 (0.02 摩尔) 2- 甲基咪唑和 37.3 克 4- 甲基 -2- 戊酮 (MIBK) 合成未包封核粒子 10。将该反应器置于 80°C 浴中并用氩气吹扫。在 1 小时后, 经 15 分钟逐滴添加 3.5 克 (0.02 当量) DER™ 332 (Dow Chemical 的产品) 和 3.5 克 MIBK 的溶液, 此后使该反应在氩气氛下在 1000rpm 下搅拌 1 小时。此后, 经 1 小时逐滴添加 10 克庚烷。使该反应在 1000rpm 下搅拌另外 4 小时。形成白色乳状分散体。排出该分散体, 离心, 用 MIBK 洗涤, 并蒸发至干以提供 2.1 克 (37% 收率) 干燥粒子。

[0115] 实施例 11, 由 2- 甲基咪唑、DGEBA 和 HyPox™ RK 84 合成未包封核粒子 (11)

[0116] 由 0.52 克实施例 2 的 CTBN- 环氧加合物、1.64 克 (0.02 摩尔) 2- 甲基咪唑和 37.3 克 4- 甲基 -2- 戊酮 (MIBK) 合成未包封核粒子 11。将该反应器置于 80°C 浴中并用氩气吹扫。在 1 小时后, 经 15 分钟逐滴添加 3.5 克 (0.02 当量) DER™ 332 (Dow Chemical 的产品) 和 3.5 克 MIBK 的溶液, 此后使该反应在氩气氛下在 1000rpm 下搅拌 1 小时, 此后再经 1 小时逐滴添加 3 克庚烷。使该反应在 1000rpm 下搅拌 4 小时。形成白色乳状分散体。排出该分散体, 离心, 用 MIBK 洗涤, 并蒸发至干以提供 3.0 克 (53% 收率) 干燥粒子。

[0117] 实施例 12, 由 2- 甲基咪唑、DGEBA 和 HyPox™ RK 84 合成未包封核粒子 (12)

[0118] 由 1.05 克实施例 2 的 CTBN- 环氧加合物、1.64 克 (0.02 摩尔) 2- 甲基咪唑、3.5 克 (0.02 当量) DER™ 332 和 51 克 MIBK 使用实施例 1 的程序合成未包封核粒子 12。使该反应在 1000rpm 下搅拌 6 小时以提供 4.4 克 (71% 收率) 粒子。

[0119] 实施例 13, 由 2- 甲基咪唑、DGEBA 和 HyPox™ RK 84 合成未包封核粒子 (13)

[0120] 三颈圆底烧瓶配有 PTFE 含氟聚合物半月形置顶搅拌器、回流冷凝器、加料漏斗和氩气入口。在该烧瓶中装入 0.52 克实施例 2 的 CTBN- 环氧加合物、1.64 克 (0.02 摩尔) 2- 甲基咪唑、5.1 克庚烷和 42.3 克 4- 甲基 -2- 戊酮 (MIBK)。将该反应烧瓶置于 80°C 浴中并用氩气吹扫。在 1 小时后, 经 15 分钟逐滴添加 3.5 克 (0.02 当量) DER™ 332 (Dow Chemical 的产品) 和 3.6 克 MIBK 的溶液, 此后使该反应在 1000rpm 下搅拌 6 小时。形成白色乳状分散体。排出该分散体, 离心, 用 MIBK 洗涤, 并蒸发至干以提供 3.4 克 (60% 收率) 粒子。

[0121] 实施例 14, 由 2- 甲基咪唑、DGEBA 和“纯化”HyPox™ RK 84 合成未包封核粒子 (14)

[0122] 向配有 PTFE 含氟聚合物半月形置顶搅拌器、回流冷凝器、加料漏斗和氩气入口的三颈圆底烧瓶中装入 0.52 克实施例 2 的 CTBN- 环氧加合物、1.64 克 (0.02 摩尔) 2- 甲基咪唑、5.1 克庚烷和 46.8 克 4- 甲基 -2- 戊酮 (MIBK)。将该反应器置于 80°C 浴中, 用氩气吹扫并在 300rpm 下搅拌 1 小时。经 15 分钟逐滴添加 3.5 克 (0.02 当量) DER™ 332 (Dow Chemical 的产品) 和 3.5 克 MIBK 的溶液, 此后使该反应在 300rpm 下搅拌 1 小时, 随后在 1000rpm 下搅拌另外 5 小时。形成白色乳状分散体。排出该分散体, 离心, 用 MIBK 洗涤并蒸发至干以提供 3.2 克 (57% 收率) 粒子。

[0123] 实施例 15, 由 2- 甲基咪唑、DGEBA 和 HyPox™ RK 84 合成未包封核粒子 (15)

[0124] 由 0.51 克实施例 2 的 CTBN- 环氧加合物、1.64 克 (0.02 摩尔) 2- 甲基咪唑、3.5 克 (0.02 当量) DER™ 332、15.3 克庚烷和 34 克 MIBK 使用实施例 13 的程序合成未包封核粒子 (15)。使该反应在氩气氛下在 1000rpm 下搅拌 6 小时以提供 4.5 克 (80% 收率) 粒子。

[0125] 实施例 16, 由 2- 甲基咪唑、DGEBA 和 HyPox™ RK 84 合成未包封核粒子 (16)

[0126] 由 0.52 克实施例 2 的 CTBN- 环氧加合物、1.64 克 (0.02 摩尔) 2- 甲基咪唑、3.5 克 (0.02 当量) DER™ 332、2.6 克庚烷和 49 克 MIBK 使用实施例 13 的程序合成未包封核粒子 16 并使该反应在氩气氛下在 1000rpm 下搅拌 6 小时以提供 2.4 克 (42.4% 收率) 粒子。

[0127] 实施例 17, 由 2- 甲基咪唑、DGEBA 和 HyPox™ RK 84 合成未包封核粒子 (17)

[0128] 由 0.52 克实施例 2 的 CTBN- 环氧加合物、1.64 克 (0.02 摩尔) 2- 甲基咪唑、3.5 克 (0.02 当量) DER™ 332、10.2 克庚烷和 41 克 MIBK 使用实施例 13 的程序合成未包封核粒子 17。使该反应在氩气氛下在 1000rpm 下搅拌 6 小时以提供 3.9 克 (69% 收率) 粒子。

[0129] 实施例 18, 由 2- 甲基咪唑、DGEBA 和 HyPox™ RK 84 合成未包封核粒子 (18)

[0130] 向配有 PTFE 含氟聚合物半月形置顶搅拌器、回流冷凝器、加料漏斗和氩气入口的

三颈圆底烧瓶中装入 0.52 克实施例 2 的 CTBN- 环氧加合物、1.64 克 (0.02 摩尔) 2- 甲基咪唑和 47.3 克 4- 甲基 -2- 戊酮 (MIBK)。将该反应器置于 80°C 浴中并用氩气吹扫。在使该反应在 300rpm 下搅拌 1 小时后, 经 15 分钟逐滴添加 3.5 克 (0.02 当量) DER™ 332 (Dow Chemical 的产品) 和 3.5 克 MIBK 的溶液, 此后使该反应在 300rpm 下搅拌 1 小时, 随后在 1000rpm 下搅拌另外 5 小时。形成白色乳状分散体。排出该分散体, 离心, 用 MIBK 洗涤, 并蒸发至干以提供 4.53 克 (80% 收率) 粒子。

[0131] 实施例 19, 由 2- 甲基咪唑、DGEBA 和 HyPox™ RK 84 合成未包封核粒子 (19)

[0132] 由 0.51 克实施例 2 的 CTBN- 环氧加合物、1.64 克 (0.02 摩尔) 2- 甲基咪唑、3.5 克 (0.02 当量) DER™ 332 和 51 克 MIBK 使用实施例 13 的程序合成未包封核粒子 19 并使该反应在氩气氛下在 1500rpm 下搅拌 6 小时以提供 4.05 克 (71.5% 收率) 粒子。

[0133] 实施例 20, 由 2- 甲基咪唑、DGEBA 和 HyPox™ RK 84 合成未包封核粒子 (20)

[0134] 由 0.52 克实施例 2 的 CTBN- 环氧加合物、1.64 克 (0.02 摩尔) 2- 甲基咪唑、3.5 克 (0.02 当量) DER™ 332、7.6 克庚烷和 43 克 MIBK 使用实施例 13 的程序合成未包封核粒子 20 并使该反应在 1000rpm 下搅拌 6 小时以提供 4.05 克 (71.5% 收率) 粒子。

[0135] 实施例 21, 由 2- 甲基咪唑、DGEBA 和 HyPox™ RK 84 合成未包封核粒子 (21)

[0136] 由 0.51 克来自实施例 2 的 CTBN- 环氧加合物、1.65 克 (0.02 摩尔) 2- 甲基咪唑、3.5 克 (0.02 当量) DER™ 332、7.6 克庚烷和 43 克 MIBK 使用实施例 13 的程序合成未包封核粒子 21。使该反应在 1000rpm 下搅拌 16 小时以提供 3.6 克 (64% 收率) 粒子。

[0137] 实施例 22, 由 2- 甲基咪唑、DGEBA 和 HyPox™ RK 84 合成未包封核粒子 (22)

[0138] 由 0.51 克来自实施例 2 的 CTBN- 环氧加合物、1.64 克 (0.02 摩尔) 2- 甲基咪唑、3.85 克 (0.022 当量) DER™ 332、7.6 克庚烷和 43 克 MIBK 使用实施例 13 的程序合成未包封核粒子 22。使该反应在氩气氛下在 1000rpm 下搅拌 6 小时以提供 4.95 克 (82.3% 收率) 粒子。一小滴该分散体用 MIBK 稀释, 涂布在载玻片上并在真空下在室温下干燥。在干燥样品上溅射金薄层并用 Hitachi S-2460N 扫描电子显微镜获取其电子显微照片 (图 1 和图 2)。

[0139] 实施例 23, 由 2- 甲基咪唑、DGEBA 和 HyPox™ RK 84 合成未包封核粒子 (23)

[0140] 由 0.51 克来自实施例 2 的 CTBN- 环氧加合物、1.64 克 (0.02 摩尔) 2- 甲基咪唑、3.85 克 (0.022 当量) DER™ 332、7.6 克庚烷和 42 克 MIBK 使用实施例 13 的程序合成未包封核粒子 23。使该反应在 1000rpm 下搅拌 16 小时以提供 4.49 克 (74.7% 收率) 粒子。

[0141] 未包封核粒子的包封实施例:

[0142] 实施例 24, 由 2- 甲基咪唑、DGEBA、HyPox™ RK 84 和 MDI 形成包封粒子 (24)

[0143] 由 0.52 克来自实施例 2 的 CTBN- 环氧加合物、1.64 克 (0.02 摩尔) 2- 甲基咪唑、3.85 克 (0.022 当量) DER™ 332、7.6 克庚烷和 42 克 MIBK 使用实施例 13 的程序合成微囊核。使该反应在氩气氛下在 1000rpm 下搅拌 6 小时。取出一小滴该分散体, 用 MIBK 稀释, 涂布在载玻片上并在真空下在室温下干燥。在干燥样品上溅射涂布金薄层并用 Hitachi S-2460N 扫描电子显微镜获取电子显微照片。通过添加 1.56 克 (0.0125 当量) 4,4'- 亚甲基双 (苯基异氰酸酯), 最常称作 MDI 和 14.1 克 MIBK 的溶液 (其经 110 分钟逐滴添加), 开始包封, 此后使该反应在氩气氛下在 1000rpm 下搅拌 15 小时。将一小滴该分散体干燥, 其 FT-IR 光谱显示异氰酸酯部分完全转化。在证实已消耗所有异氰酸酯后, 取出一小滴该分散体, 用另外的 MIBK 稀释, 涂布在载玻片上并在真空下在室温下干燥。在干燥样品上溅射金薄层并用

Hitachi S-2460N 扫描电子显微镜获取其电子显微照片 (图 3 和图 4)。

[0144] 实施例 25, 由 2-甲基咪唑、DGEBA、HyPox™ RK 84、MDI 和 4,4'-亚甲基双(N,N-二缩水甘油基苯胺)合成微囊 (25)

[0145] 由 0.51 克来自实施例 2 的 CTBN-环氧加合物、1.64 克 (0.02 摩尔) 2-甲基咪唑、3.85 克 (0.022 当量) DER™ 332、7.6 克庚烷和 42 克 MIBK 使用实施例 13 的程序合成微囊核并使该反应在氩气氛下在 1000rpm 下搅拌 6 小时。通过添加 1.4 克 (0.0112 当量) MDI、0.16 克 (0.00038 当量) 4,4'-亚甲基双(N,N-二缩水甘油基苯胺) 和 14.1 克 MIBK 的溶液 (其经 110 分钟逐滴添加), 开始包封, 此后使该反应在氩气氛下在 1000rpm 下搅拌 15 小时。将一小滴分散体干燥, 其 FT-IR 光谱显示异氰酸酯部分完全转化。

[0146] 实施例 26, 由 2-甲基咪唑、DGEBA、HyPox™ RK 84 和 MDI 合成微囊 (26)

[0147] 由 0.52 克来自实施例 2 的 CTBN-环氧加合物、1.64 克 (0.02 摩尔) 2-甲基咪唑、3.86 克 (0.022 当量) DER™ 332、7.6 克庚烷和 42 克 MIBK 使用实施例 13 的程序合成微囊核。使该反应在氩气氛下在 1000rpm 下搅拌 6 小时。通过添加 1.57 克 (0.0125 当量) MDI 和 14.1 克 MIBK 的溶液 (其经 90 分钟逐滴添加), 进行包封, 此后使该反应在氩气氛下在 1000rpm 下搅拌 15 小时。将一小滴分散体干燥, 其 FT-IR 光谱显示异氰酸酯部分完全转化。

[0148] 实施例 27, 由 2-甲基咪唑、DGEBA、HyPox™ RK 84、MDI 和 4,4'-亚甲基双(N,N-二缩水甘油基苯胺)合成微囊 (27)

[0149] 由 0.52 克来自实施例 2 的 CTBN-环氧加合物、1.64 克 (0.02 摩尔) 2-甲基咪唑、3.85 克 (0.022 当量) DER™ 332、7.6 克庚烷和 43 克 MIBK 使用实施例 13 的程序合成微囊核, 并使该反应在氩气氛下在 1000rpm 下搅拌 6 小时。通过添加 2.8 克 (0.0223 当量) MDI (Sigma Aldrich 的产品)、0.35 克 (0.0033 当量) 4,4'-亚甲基双(N,N-二缩水甘油基苯胺) 和 14.1 克 MIBK 的溶液 (其经 240 分钟逐滴添加), 开始包封, 此后使该反应在氩气氛下在 1000rpm 下搅拌 15 小时。

[0150] 实施例 28, 由 2-甲基咪唑、DGEBA、HyPox™ RK 84、MDI 和 4,4'-亚甲基双(N,N-二缩水甘油基苯胺)合成微囊 (28)

[0151] 向配有 PTFE 含氟聚合物半月形置顶搅拌器、回流冷凝器、加料漏斗和氩气入口的三颈圆底烧瓶中装入 1.03 克来自实施例 2 的 CTBN-环氧加合物、3.28 克 (0.04 摩尔) 2-甲基咪唑、15.2 克庚烷和 76 克 4-甲基-2-戊酮 (MIBK)。将该反应器置于 80°C 浴中并用氩气吹扫。在 1 小时后, 经 40 分钟逐滴添加 7.7 克 (0.044 当量) DER™ 332 (Dow Chemical 的产品) 和 7.7 克 MIBK 的溶液, 此后使该反应在氩气氛下在 1000rpm 下搅拌 6 小时。形成白色乳状分散体。稀释一小滴分散体, 涂布在载玻片上并在真空炉中在室温下干燥。在干燥样品上溅射 Au 薄层并获取扫描电子显微照片。通过添加 2.8 克 (0.0223 当量) MDI、0.32 克 (0.003 当量) 4,4'-亚甲基双(N,N-二缩水甘油基苯胺) 和 28.2 克 MIBK 的溶液 (其经 240 分钟逐滴添加), 开始包封, 此后使该反应在氩气氛下在 1000rpm 下搅拌 12.5 小时。

[0152] 实施例 29, 由 2-甲基咪唑、DGEBA、HyPox™ RK 84、Desmodur® W 和 4,4'-亚甲基双(N,N-二缩水甘油基苯胺)合成微囊 (29)

[0153] 向配有 PTFE 含氟聚合物半月形置顶搅拌器、回流冷凝器、加料漏斗和氩气入口的三颈圆底烧瓶中装入 2.09 克来自实施例 2 的 CTBN-环氧加合物、6.56 克 (0.08 摩尔) 2-甲基咪唑和 183 克 4-甲基-2-戊酮 (MIBK)。将该反应器置于 80°C 浴中并用氩气吹扫。在 1

小时后,经 1 小时逐滴添加 15.4 克 (0.088 当量) DER™ 332 (来自 Dow Chemical 的双酚 A 的二缩水甘油醚 (DGEBA)) 和 18.7 克 MI BK 的溶液,此后使该反应在氩气氛下在 1000rpm 下搅拌 6 小时。形成白色乳状分散体。使粒子在重力下沉淀,以便通过滗析除去上清液。将粒子再分散在 MIBK 中。残留分散体经小孔径膜过滤器过滤。将粒子再分散在 MIBK 中,随后经 30 微米孔径过滤器过滤以除去大尺寸粒子和聚集体。将几滴所得分散体干燥,用金溅射,加载到 SEM 中。其显微照片表明,粒子的品质足以使其继续进入包封步骤。测得分散体的固含量为 9.84% (w/w)。总分散体的收率为 84.4 克。

[0154] 在配有 PTFE 含氟聚合物半月形置顶搅拌器、回流冷凝器、加料漏斗和氩气入口的三颈圆底烧瓶中装入 0.83 克来自实施例 2 的 CTBN- 环氧加合物、10.3 克 MIBK 和该纯化分散体。将该反应器置于 80℃ 浴中,用氩气吹扫。经 1 小时向其中逐滴添加 17 克庚烷。通过添加 1.9 克 (0.0145 当量) **Desmodur® W** (来自 Bayer MaterialScience 的液体脂环族二异氰酸酯)、0.19 克 (0.002 当量) 4,4' - 亚甲基双 (N, N- 二缩水甘油基苯胺) 和 18.9 克 MIBK 的溶液 (其经 4 小时逐滴添加), 开始包封, 此后使该反应在氩气氛下在 1000rpm 下搅拌 12.5 小时。

[0155] 实施例 30 (预言), 由两种壳材料构成的微囊的合成

[0156] 在配有 PTFE 含氟聚合物半月形置顶搅拌器、回流冷凝器、加料漏斗和氩气入口的三颈圆底烧瓶中装入 2.09 克来自实施例 2 的 CTBN- 环氧加合物、6.56 克 (0.08 摩尔) 2- 甲基咪唑和 183 克 4- 甲基 -2- 戊酮 (MIBK)。将该反应器置于 80℃ 浴中并用氩气吹扫。在 1 小时后,经 1 小时逐滴添加 15.4 克 (0.088 当量) DER™ 332 (Dow Chemical 的产品) 和 18.7 克 MIBK 的溶液,此后使该反应在氩气氛下在 1000rpm 下搅拌 6 小时。形成白色乳状分散体。使粒子在重力下沉淀,以便通过滗析除去上清液。将粒子再分散在 MIBK 中。残留分散体经小孔径膜过滤器过滤。将粒子再分散在 MIBK 中,随后经 30 微米孔径过滤器过滤以除去大尺寸粒子和聚集体。

[0157] 在配有 PTFE 含氟聚合物半月形置顶搅拌器、回流冷凝器、加料漏斗和氩气入口的三颈圆底烧瓶中装入 0.83 克来自实施例 2 的 CTBN- 环氧加合物、10.3 克 MIBK 和该纯化分散体。将该反应器置于 80℃ 浴中,用氩气吹扫。经 1 小时向其中逐滴添加 17 克庚烷。通过经 4 小时逐滴添加 1.9 克 (0.0145 当量) **Desmodur® W** (Bayer MaterialScience 的产品)、0.19 克 (0.002 当量) 4,4' - 亚甲基双 (N, N- 二缩水甘油基苯胺) 和 18.9 克 MIBK 的溶液,开始用第一壳层包封,此后使该反应在氩气氛下在 1000rpm 下搅拌 12.5 小时。

[0158] 通过经 4 小时逐滴添加 1.9 克 (0.0145 当量) **Desmodur® W** (BayerMaterialScience 的产品)、0.19 克 (0.002 当量) 4,4' - 亚甲基双 (N, N- 二缩水甘油基苯胺) 和 18.9 克 MIBK 的溶液,此后使该反应在氩气氛下在 1000rpm 下搅拌 12.5 小时,形成第二壳层。

[0159] 实施例 31 (预言), 由两种壳材料构成的微囊的合成, 其中最外壳材料包含环氧相容材料

[0160] 在配有 PTFE 含氟聚合物半月形置顶搅拌器、回流冷凝器、加料漏斗和氩气入口的三颈圆底烧瓶中装入 2.09 克来自实施例 2 的 CTBN- 环氧加合物、6.56 克 (0.08 摩尔) 2- 甲基咪唑和 183 克 4- 甲基 -2- 戊酮 (MIBK)。将该反应器置于 80℃ 浴中并用氩气吹扫。在 1 小时后,经 1 小时逐滴添加 15.4 克 (0.088 当量) DER™ 332 (Dow Chemical 的产品) 和 18.7

克 MIBK 的溶液,此后使该反应在氩气氛下在 1000rpm 下搅拌 6 小时。形成白色乳状分散体。使粒子在重力下沉淀,以便通过滗析除去上清液。将粒子再分散在 MIBK 中。残留分散体经小孔径膜过滤器过滤。将粒子再分散在 MIBK 中,随后经 30 微米孔径过滤器过滤以除去大尺寸粒子和聚集体。

[0161] 在配有 PTFE 含氟聚合物半月形置顶搅拌器、回流冷凝器、加料漏斗和氩气入口的三颈圆底烧瓶中装入 0.83 克来自实施例 2 的 CTBN- 环氧加合物、10.3 克 MIBK 和该纯化分散体。将该反应器置于 80℃ 浴中,用氩气吹扫。经 1 小时向其中逐滴添加 17 克庚烷。通过经 4 小时逐滴添加 1.9 克 (0.0145 当量) **Desmodur® W** (Bayer MaterialScience 的产品)、0.19 克 (0.002 当量) 4,4' - 亚甲基双 (N,N- 二缩水甘油基苯胺) 和 18.9 克 MIBK 的溶液,开始第一壳层包封,此后使该反应在氩气氛下在 1000rpm 下搅拌 12.5 小时。

[0162] 通过经 4 小时逐滴添加 1.9 克 (0.0145 当量) **Desmodur® W** (Bayer MaterialScience 的产品)、1.9 克 CVC 热固性材料 HyPox™ RA1340 和 18.9 克 MIBK 的溶液,此后使该反应在氩气氛下在 1000rpm 下搅拌 12.5 小时,形成第二壳层。

[0163] 实施例 32 (预言),由两种壳材料构成的微囊的合成,其中最外壳材料包含环氧相容材料

[0164] 在配有 PTFE 含氟聚合物半月形置顶搅拌器、回流冷凝器、加料漏斗和氩气入口的三颈圆底烧瓶中装入 2.09 克来自实施例 2 的 CTBN- 环氧加合物、6.56 克 (0.08 摩尔) 2- 甲基咪唑和 183 克 4- 甲基 -2- 戊酮 (MIBK)。将该反应器置于 80℃ 浴中并用氩气吹扫。在 1 小时后,经 1 小时逐滴添加 15.4 克 (0.088 当量) DER™ 332 (Dow Chemical 的产品) 和 18.7 克 MIBK 的溶液,此后使该反应在氩气氛下在 1000rpm 下搅拌 6 小时。形成白色乳状分散体。使粒子在重力下沉淀,以便通过滗析除去上清液。将粒子再分散在 MIBK 中。残留分散体经小孔径膜过滤器过滤。将粒子再分散在 MIBK 中,随后经 30 微米孔径过滤器过滤以除去大尺寸粒子和聚集体。

[0165] 在配有 PTFE 含氟聚合物半月形置顶搅拌器、回流冷凝器、加料漏斗和氩气入口的三颈圆底烧瓶中装入 0.83 克来自实施例 2 的 CTBN- 环氧加合物、10.3 克 MIBK 和该纯化分散体。将该反应器置于 80℃ 浴中,用氩气吹扫。经 1 小时向其中逐滴添加 17 克庚烷。通过经 4 小时逐滴添加 1.9 克 (0.0145 当量) **Desmodur® W** (Bayer MaterialScience 的产品)、0.19 克 (0.002 当量) 4,4' - 亚甲基双 (N,N- 二缩水甘油基苯胺) 和 18.9 克 MIBK,开始包封,此后使该反应在氩气氛下在 1000rpm 下搅拌 12.5 小时。

[0166] 通过经 4 小时逐滴添加 1.9 克 (0.0145 当量) **Desmodur® W** (Bayer MaterialScience 的产品)、1.9 克 Toagosei GP-301 接枝聚丙烯酸酯、0.19 克 (0.002 当量) 4,4' - 亚甲基双 (N,N- 二缩水甘油基苯胺) 和 18.9 克 MIBK,此后使该反应在氩气氛下在 1000rpm 下搅拌 12.5 小时,形成第二壳层。

[0167] 母料制备实施例

[0168] 实施例 33,由实施例 24 的粒子制备母料

[0169] 实施例 24 的粒子分散体在真空下在 50℃ 下蒸发获得黄色固体,用研钵和研杵研磨,并以 35 : 65 (w/w) 粒子 : 环氧树脂的比率添加到双酚 A 的二缩水甘油醚中。该混合物使用三辊磨分散 20 分钟以获得奶油状黄色分散体。

[0170] 实施例 34,由实施例 28 的粒子制备母料

[0171] 在室温下,将双酚 A 的二缩水甘油醚 10 克添加到含有粒子分散体的实施例 28 的反应混合物中,并搅拌 3 小时。在真空下在 31°C 下除去溶剂至 86% (w/w) 固含量。从中取出 12.86 克并与另外 7.90 克双酚 A 的二缩水甘油醚混合。该混合物随后使用三辊磨进一步加工 3 分钟以获得奶油状黄色分散体。

[0172] 性能结果:

[0173] 对耐溶剂性试验而言,通过以 4 : 50 : 46(w/w) 的比率合并粒子、双酚 A 的二缩水甘油醚和 MIBK,制备混合物。随后将该混合物置于 40°C 油浴中,并目测粘度变化。结果显示在下表 1 中。将上述混合物的等分试样以薄膜形式涂布在载玻片上并在真空下在室温下干燥。使用 TA Instruments Q10 差示扫描量热计使用 30 至 250°C 的温度范围,5°C / 分钟的加热速率获得 DSC 迹线,并在氮气氛下进行。结果显示在下表 1 中。

[0174] 表 1- 未包封和包封粒子的耐溶剂性和 DSC 结果

[0175]

未包封和包封粒子的耐溶剂性和 DSC 结果				
粒子	未包封/包封	耐溶剂性		
		胶凝时间 (h)	T _g (exo, °C)	H (J/g)
22	未包封	14	105	297
24	包封	120	119	330
25	包封	170	124	307
27	包封	240	142	200
28	包封	190	124	218

[0176] 尽管已经详细和参照其具体实施方案描述了本发明,但本领域技术人员显而易见的是,可以在不背离下列权利要求的精神和范围的情况下作出许多变动和修改。

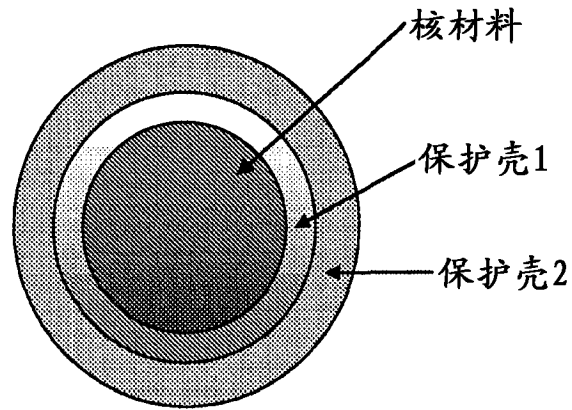


图 1

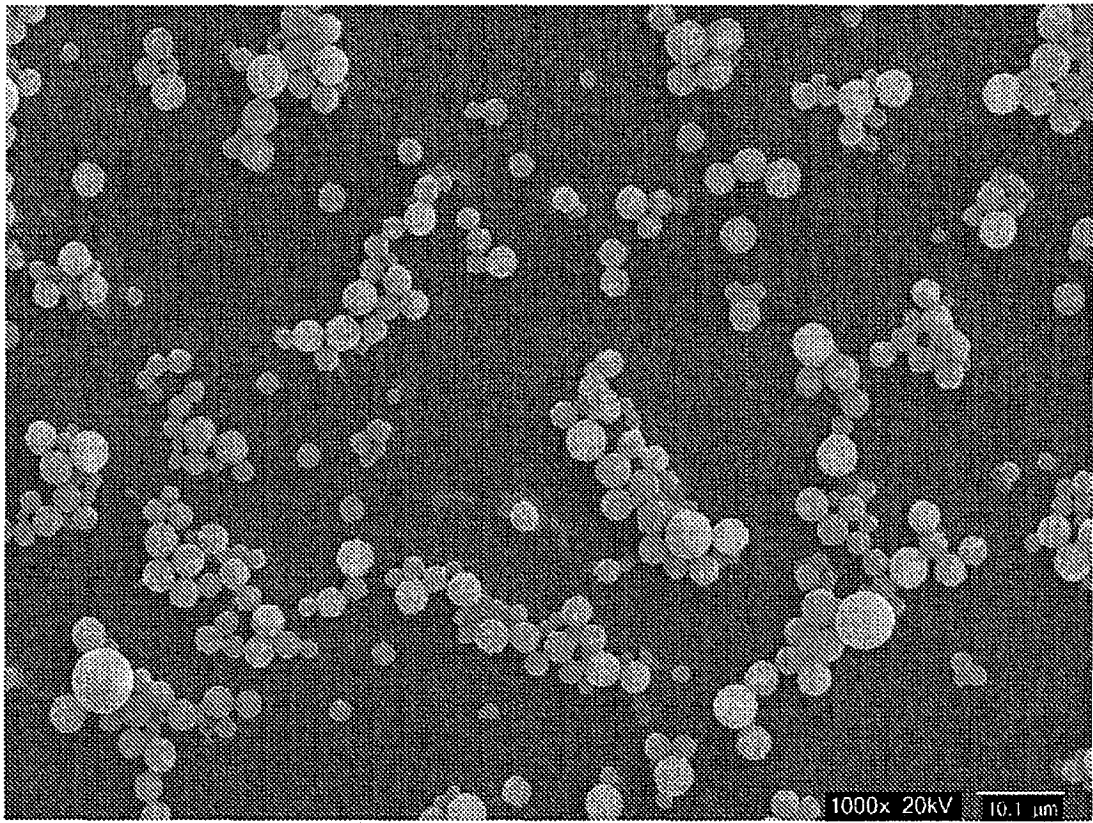


图 2

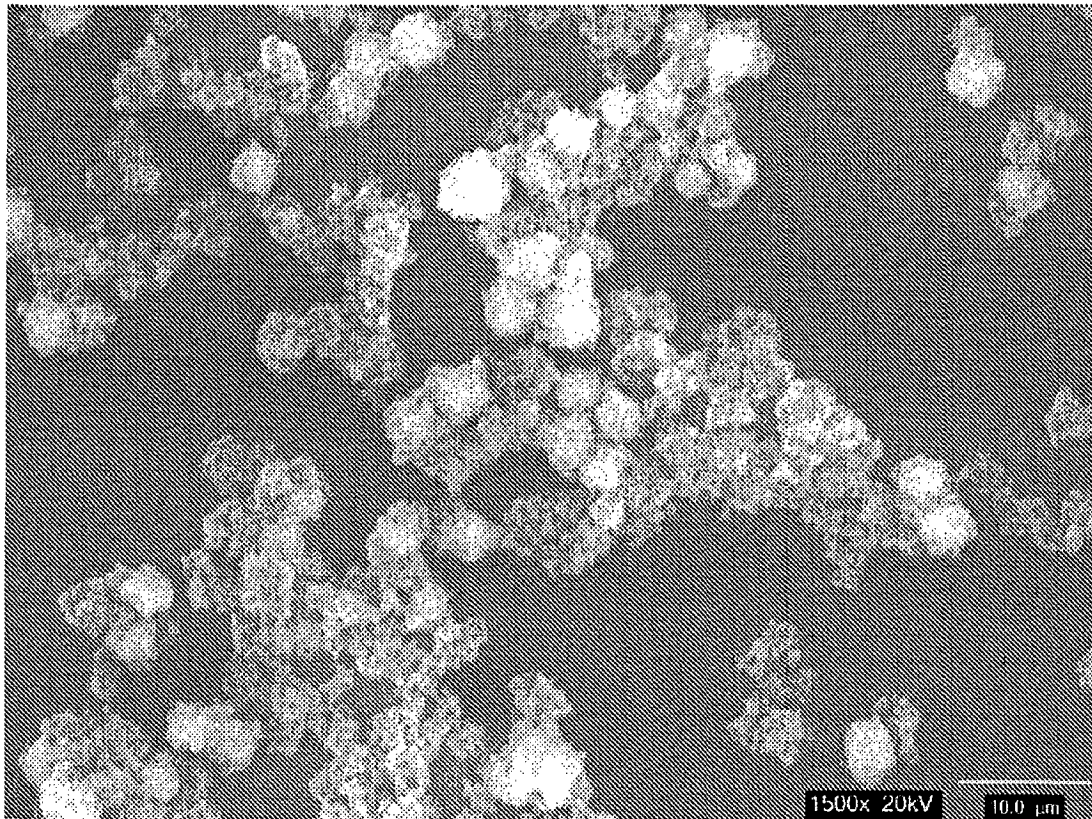


图 3

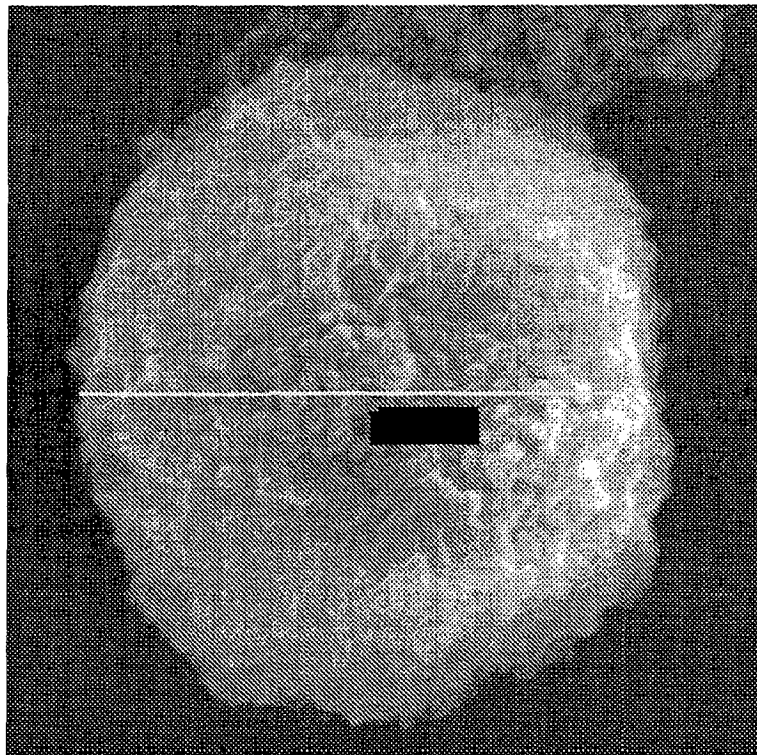


图 4

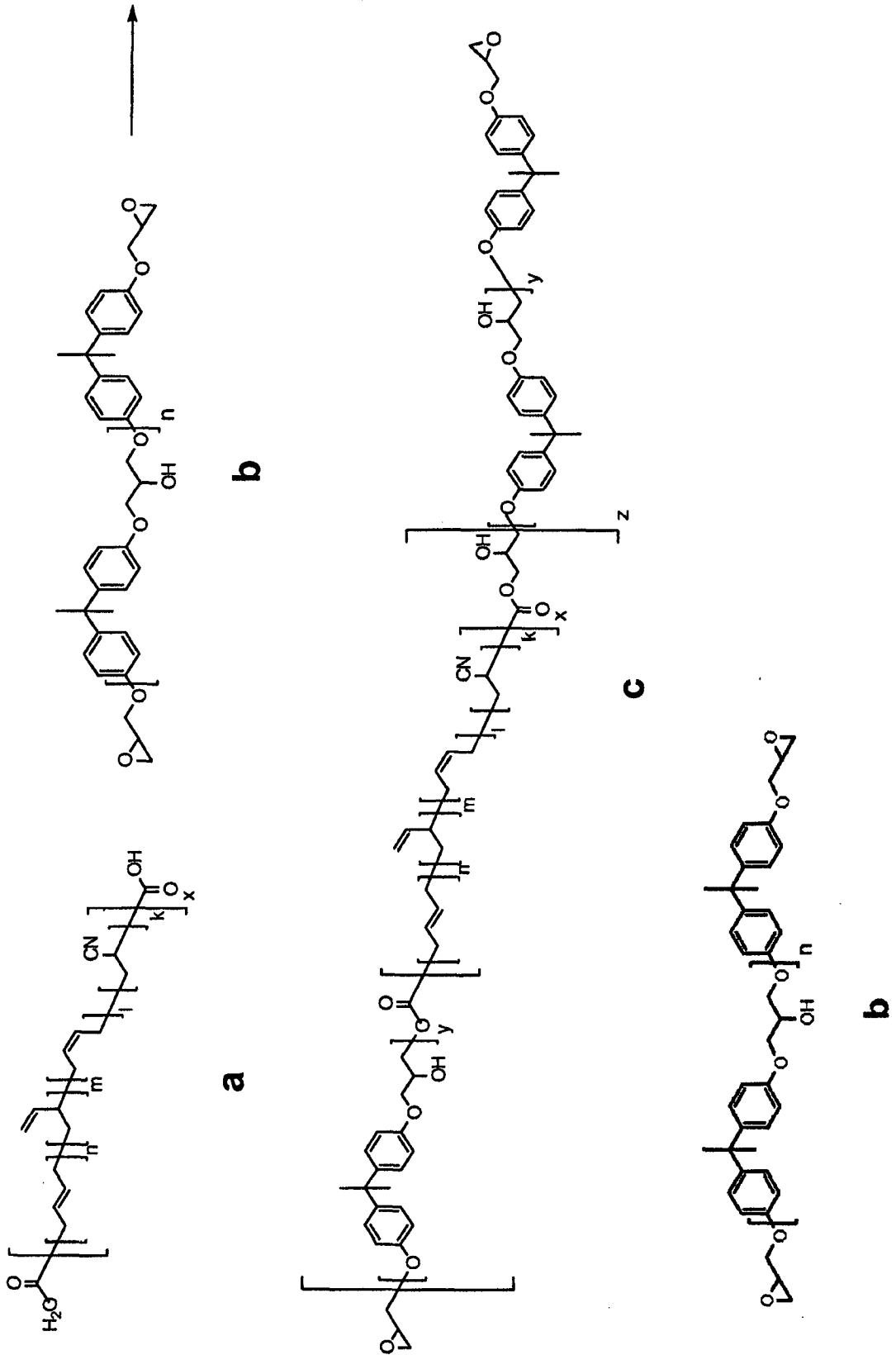


图 5

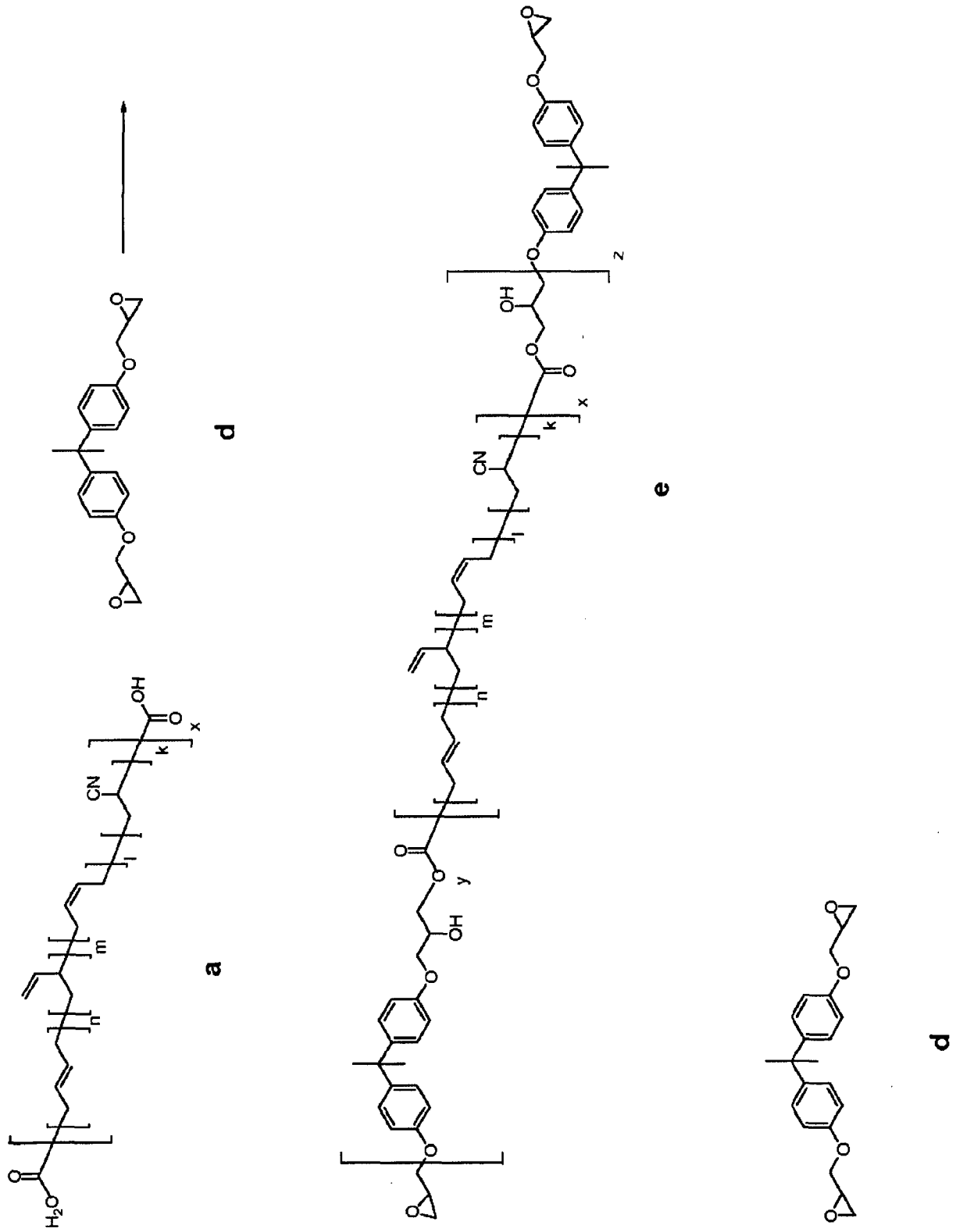


图 6